

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-108657

(P2001-108657A)

(43)公開日 平成13年4月20日(2001.4.20)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テレポート*(参考)

G 0 1 N 27/64

G 0 1 N 27/64

B

27/62

Z A B

27/62

Z A B V

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-284611

(22)出願日 平成11年10月5日(1999.10.5)

(71)出願人 592030827

東京電子株式会社

東京都品川区東五反田1丁目21番10号

(71)出願人 599140828

鈴木 康夫

茨城県水戸市千波町464-51

(72)発明者 鈴木 康夫

茨城県水戸市千波町464-51

(72)発明者 池畑 隆

茨城県日立市鮎川町6-9-22-501

(74)代理人 100078950

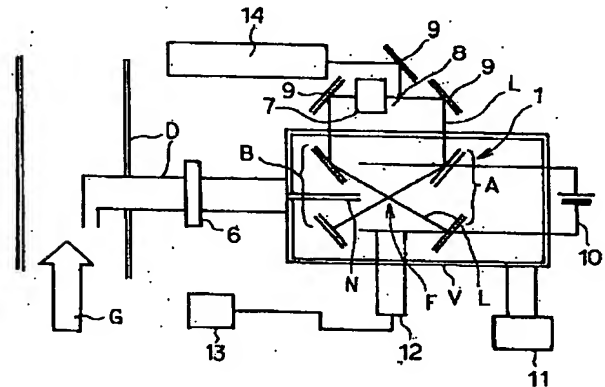
弁理士 大塚 忠

(54)【発明の名称】 ガス中微量物の分析法及び分解法並びにこれらに使用する多面鏡装置

(57)【要約】

【課題】 レーザーイオン化によりガス中の極微量物を高感度で分析したり、確実に分解、無害化すること。

【解決手段】 多面鏡装置1を一对の鏡面群A、Bで構成する。鏡面群A、Bは多数の凹面鏡を環状に夫々配置固定する。鏡面群A、B間を往復するレーザーLは、鏡面を順次変えつつ反射し、交互に交差し、この交差部に光束集合領域Fを形成する。この光束集合領域FにノズルNから圧縮ガスGを噴射することにより、光反応によって電離した分子流の粒子がイオン捕集ガイド10による電場で捕集され、飛行時間質量分析器12へ導かれ、分析・検出されて質量スペクトルがモニター13に表示されて、ダイオキシンの同定、定量分析が可能となる。光束集合領域Fを圧縮ガスGに反応させることにより光反応の効率が上がり、分析感度が上がる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 反射往復するレーザー光を小空間領域で交互に交差させて柱状のレーザー光束の集合領域を形成し、この光束集合領域でガス中の微量物を共鳴イオン化し、そのイオンを質量分析法により分析することにより、微量物を量的・質的に高感度で分析することを特徴とするガス中微量物の分析法。

【請求項2】 反射往復するレーザー光を小空間領域で交互に交差させて柱状のレーザー光束の集合領域を形成し、この光束集合領域でガス中の微量物を共鳴イオン化し、そのイオンを電気的吸引手段により外部に取り除き、有害微量物を分解することを特徴とするガス中微量物の分解法。

【請求項3】 前記光束集合領域を複数の異なる波長のレーザー光で形成し、ガス中の微量物を波長毎に段階的に共鳴イオン化することを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 前記ガスを予め圧縮して、微量物の密度を高めることにより、感度を高めることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項5】 複数の鏡が対向して配置され、これら対向する鏡面間でレーザー光が順次反射して往復するように、前記鏡が角度を定めて配置されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の方法に使用する多面鏡装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の波長のレーザー光でガス中の原子や分子を共鳴的に作用させ、光反応（光励起、光電離、光分解、光解離）を起こすレーザーイオン化法により、ガス中の微量物を高感度に定性、定量分析し、あるいはこれを分解する方法並びにこれらに使用する装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ガス中の超微量物の分析法はガスクロマトグラフィー法が一般的である。しかし、この方法はサンプリング収集、事前処理に時間がかかり、実時間分析には適さない。実時間で高感度に分析する方法として、レーザーイオン化質量分析法がある。

【0003】レーザーイオン化質量分析法はガス中に含まれる極微量の物質を効率よく分析できる。JET-REMPI法（JET-Resonance Enhanced Multiple Photon Ionization: R. Thanner, H. Oser and H. H. Grotheer, Eur. Mass Spectrom. 4215-222 (1998)）は、多光子イオン化により共鳴電離した極微量物を質量分析し、高感度に対象物を同定・定量することが可能である。しかしながら、この方法では、極微量物に適した特定の波長のレーザー光を選択する必要があり、数ナノ秒程度のパルス幅の光を用い、スペクトル幅を狭くしている。

【0004】また、超音速分子ジェット多光子イオン化質量分析法として、ピコ秒、フェムト秒のパルス幅の短パルスレーザーにより極微量物を解離、電離し、その質量分析を行う方法も提案されている（J. Matsumoto, C. H. Lin, T. Imasaka: Anal. Chem., 69, 4524 (1997)）。これは短パルス化により出力あたりの光子密度を高めてイオン化確率を高めるものである。

【0005】上記いずれの方法においても、レーザー光による対象物への作用が一回に限られ、時間的、空間的に十分な光子密度を反応領域に確保できず、レーザー出力の制限から1 p p tの分析感度が限界と考えられる。

【0006】これに対して、十分な光子密度を確保するために、光共振器にレーザー光を貯めこみ、極微量物と相互作用させることも考えられる。しかし、この方法は、入力孔から光が漏れるから高出力のレーザー光を入れることが難しく、従って、光子密度を高く維持することが難しい。さらに、ガス流を導入するための噴出口を共振器内に組み入れることができず、また、大きな出力のレーザー光を共振器全体に満たすため、短パルスレーザーで反応を起こすのに適さない。即ち、必要でかつ最小限の空間領域に光を局在化させることは困難で、十分に高い光子密度を確保することができない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、レーザー光束を一定の空間領域に局在化させて、光子密度の高い状態を時間的、空間的に維持でき、光子レーザー光との反応効率を向上させ、微量物を1 p p tの1000倍である1 p p p（p: ペタ 10^{15} ）程度の高感度で分析、分解する方法及びこれらに使用するコンパクトな構成の多面鏡装置を提供することを課題としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、第1の発明においては、反射往復するレーザー光を小空間領域で交互に交差させてレーザー光束の集合領域を形成し、この光束集合領域でガス中の微量物を共鳴イオン化し、そのイオンを質量分析法により分析することにより、微量物を量的・質的に高感度で分析するガス中微量物の分析法を採用した。第2の発明においては、光束の集合領域でガス中の微量物を共鳴イオン化し、そのイオンを電気的吸引手段により外部に取り除き、有害微量物を分解するガス中微量物の分解法を採用した。第3の発明においては、光束の集合領域を複数の異なる波長のレーザー光で形成し、ガス中の微量物を波長毎に段階的に共鳴イオン化することとした。第4の発明においては、ガスを予め圧縮して、微量物の密度を増やし、分析の感度を高めることとした。第5の発明においては、相対向する複数の鏡面間でレーザー光を往復反射させ、その往復の光路を小空間領域で集合させるようにして多面鏡装置を構成した。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態を、ごみ焼却施設の排気ガス中のダイオキシンを超高感度分析法により分析・分解する場合について説明する。図1に本実施形態に係る方法の原理を示す。この方法においては、真空チャンバー内で、排気ガスGをノズルNから圧縮して噴出させ、この噴射流Jが、粘性流J1から分子流J2に変わる空間部分J3においてレーザー光Lを交差させるように多面鏡装置1で複数回往復反射させる。空間部分J3には、レーザー光Lが集中した光束集合領域Fが形成され、ここでガスGの光反応が効率的に行われる。

【0010】多面鏡装置1は、その概要を図2に示されるように、中心点Oに対して対称に、相対向して配置された一対の鏡面群A、Bを備える。図2において、

(a)は装置全体の概略的側面図、(b)は鏡面群Aの配列を示す概略的正面図、(c)は鏡面群Bの配列を示す概略的正面図である。鏡面群Aは、多数の凹面鏡A1、A2、・・・Anを、また鏡面群Bは、多数の凹面鏡B1、B2・・・Bn(図では何れもn=12の場合が示される。以下何れもAn、Bnで代表的に表記する。)を夫々環状に配置固定して成る。両鏡面群A、Bは、図2(a)に示されるように、反射光を投射する各一対の凹面鏡An・Bn同士が、互いに中心点Oに対して対称に、曲率半径Zの仮想球面Mをベースとして距離2Z離れて設置される。図2(c)に示されるように、鏡面群A、Bは、その中心が、上記仮想球面Mの中心から半径方向に距離R離れ、角度方向にn等分された位置に夫々配置され、個々の凹面鏡An・Bnの半径はrである。鏡面群A、Bの環の内側の半径(R-r)内はアパーチャーとなる。

【0011】レーザー光は、図2(a)に示されるように、B12から入射され、A1-B1-A2-B2、・・・An-Bnと順次鏡面に反射されて鏡面群A、B間を往復する。このように光軸を回転させるために、それぞれの鏡面はΦ方向に傾斜させて配置する。

【0012】鏡面群Aから鏡面群Bへ進む光線L1を往路、その逆L2を復路とし、その往路をO点に向けて光束を集中させ、これを光束集合領域Fとしてガスの光反応に利用する場合、凹面鏡An、Bnは、その光束が中心点Oに向くように光軸を少しずつ回転させる。この場合、Anの法線は、Bn-1の中心とAnの中心とを結ぶ線と、Anの中心とO点とを結ぶ線の間になければならない。また、Bnの法線は、その中心とAnの中心及びAn+1の中心を結ぶ線の間になければならない。

【0013】また、光の往復路の両者を光束集合領域Fとして用いる場合には、凹面鏡Anと凹面鏡Bnとの相対的位置をπ/nラジアンΦ方向に回転させ、Anの法線はBn-1とBnとの中間に順次向け、Bnの法線はAnとAn+1との中間に順次向ければよい。鏡面の曲率は、2Zとし、鏡面間距離(2Z)と等しくすれば、

いわゆる対称共焦点の系となる。凹面鏡Bnからレーザー光が平行ビームで入射されれば、凹面鏡A1で反射されたレーザー光は、O点で焦点を結び、その後広がりながら凹面鏡B1に達する。凹面鏡B1からは平行ビームとなり、凹面鏡A2へ進む。凹面鏡A2では、反射されてO点に焦点を結ぶ。これを順次繰り返す。この場合、往路の光は全てO点に焦点を結び、復路の光は全て平行ビームとなる。逆に、A1で反射された光が平行ビームになるようにレーザー光が入射されれば、往路は全て平行ビームとなる。凹面鏡An、Bnでの反射の際、収差により像が歪むが、Φ方向に回転させ筒反射させることにより、回転角度90度毎にその歪みを相殺でき、継続して像転送でき、反射を繰り返すことができる。レーザー光を凹面鏡Bnから入射する場合、一巡した光は凹面鏡Bnから出射する。従って、外部におかれた光学スイッチ等を含んだ光学的回路を用いて光を折り返させる。これにより光を蓄積できる。

【0014】しかして、鏡面群A、B間を往復するレーザー光L1、L2は、図3に示されるように、その交差部の集合領域Fが光束密度の高い部分となる。図3において、(a)はレーザー光の往路L1を(b)はその復路L2を夫々示す。レーザー光はイオン化法の種類に応じて短パルスや長パルスのものを用いる(短パルス法、長パルス法)。なお、凹面鏡An、Bnの曲率半径を対向する凹面鏡の相互間距離と等しくとれば、回折損失を低く抑えることができ、レーザー光は鏡の反射損失で決まる回数分往復させることができる。即ち、光の反射率が1回の反射で0.99であれば、2回目で0.99²に下がるとしても全体ではそれらの和となり、光の交差部で1/(1-0.99)=100倍の光子密度が得られる。この光子密度が100倍の多面鏡装置を短パルス法や長パルス法に応用し、さらにガスを圧縮する(ガス注入量を10倍にする)ことにより、全体として分析感度を1000倍程度高めることができる。これは反応部でイオン化する分子の量が、反応部の光子密度と分子数の積とに比例するためである。なお、ダイオキシンの排出基準は0.1ng/Nm²であるから、ほぼ0.1pptに相当する。これに対して従来の技術での分析検出感度は1pptである。上記のように、本実施形態による検出感度は1000倍の1pppとなるからダイオキシンについて十分な検出感度になる。

【0015】このように、多面鏡装置1は、鏡面での反射の際に生ずる光の損失を減らすことによって、光共振器と同じように光を貯える作用があり、しかも光束集合領域Fを形成することにより光束の集まる領域を局在させることができ、短いパルスの光でも利用できる。また、多面鏡装置自体はコンパクトに構成できるので、スペースに余裕ができ、ガス噴出用ノズルNの組み込みが可能になる。

【0016】また、ガス噴出用ノズルNを設けることに

10

20

30

40

50

より、圧縮した排気ガスGを噴出させれば反応領域における光反応の効率が高まる。光反応によって電離した分子流の粒子は電場により捕集され、飛行時間法により質量分析され、そのスペクトルからダイオキシンの同定、定量分析が可能となる。

【0017】上記方法に使用する分析装置は、図4に示されるように、排気ガスGが流れるダクトDを導入した真空チェンバーVを備えている。この真空チェンバーVは真空ポンプ11で真空引きすることができる。真空チェンバーVに排気ガスGを取り込むためのダクトDには、排気ガスGを一旦圧縮する圧縮器6が設けられている。ガスGは、圧縮器6のシャッターバルブを経て、ノズルNを通して真空チェンバーV内に噴射される。噴射によりガスは膨張して冷却され。ノズルNは、真空チェンバーV内に設けられた多面鏡装置1の光束集合領域Fに噴射口を向けて配置されている。多面鏡装置1は、上記のように排気ガスG中の微量なダイオキシンを共鳴イオン化する。この多面鏡装置1には、真空チェンバーVの外部からレーザー光Lが供給される。真空チェンバーVの外部には、ダイオキシンのような対象となる微量物

に依じて特定の波長のレーザー光を選択して多面鏡装置1に供給することができるようにレーザー光発生器14、光スイッチ7、偏光子8、反射鏡9が設けられている。特定波長のレーザー光は、特定の物質だけに共鳴してイオン化できる性質を持っている。例えばダイオキシンに対しては長パルス法を適用し、2ナノ秒程度の長パルスの高出力レーザー光を用いれば、ダイオキシンの分子を分解せずにそのままの状態電子のみを剥ぎ取ってイオン化することができる。真空チェンバーVには、電気的吸着手段であるイオン捕集ガイド10が設けられている。イオン捕集ガイド10は、イオン化されたダイオキシンをその電荷によって捕らえる。イオン捕集ガイド10によって捕らえられたダイオキシンは飛行時間質量分析器12へ導かれ、分析・検出されて質量スペクトルがモニター13に表示されるようになっている。さらにその質量スペクトルからダイオキシンの量的・質的な分析ができる。

【0018】同一の装置で、ピコ秒、フェムト秒の短パルスの高出力レーザー光を用いて、ダイオキシンを解離・分解し同時にイオン化することができる。但し、あまり短い波長のレーザー光を用いると、光のスペクトル分布が広がり、波長選択性が失われるので、10ピコ秒程度の波長のレーザー光が最適である。そして、質量分析スペクトルをとることにより分解物（クロロフェニールやクロロベンゼン）の量が検出され、これからダイオキシンを量的・質的に分析できる。

【0019】他の実施形態を図5に示す。ここでは多面鏡装置1、1'を2つ並列に構成し、2種のレーザー光を用いて2波長2段階励起、イオン化法を採用する。この場合には、異なる波長毎に段階的にイオン化すること

によりさらにイオン化確率を高めることができる。なお、多面鏡装置の並列台数は2つ以上の必要数とすることができる。即ち、第1段階として、YAG-2ndレーザー光が発生され、それが導入鏡Cを経てダクトDに導入され、導入されたレーザー光は、鏡面群A、Bにより往復し、光束集合領域FでダクトD中のガスGと第1段の光反応を行う。

【0020】第2段階として、IRレーザー光が発生され、第1段階と同様に、それが導入鏡C'を経てダクトDに導入される。導入されたレーザー光は、鏡面群A'、B'により多数回往復し、多面鏡装置1と共通の光束集合領域FでダクトD中のガスGと第2段の光反応を行う。

【0021】さらに他の実施形態では、図6に示されるように、排気ガスのダクトDの途上に多面鏡装置1を置き、しぼり15を設けて、短パルス法によりダイオキシンをイオン化する。この場合は、分解、無害化を目的としており、超高感度を必要としないから、排気ガスGを圧縮することなく大気圧のままで反応させる。

【0022】

【発明の効果】以上のように、本発明は、レーザー光を所定の空間領域に局在化させて、光子密度の高い状態を時間的、空間的に維持でき、光子レーザー光との反応効率を向上させ、比較的簡単にガス中の特定の微量物質を効率よくイオン化することにより、超微細物を高感度に分析しあるいは有害物質を確実に分解、無害化することができる。また、この方法に使用する装置は、簡易な構成で、小型、軽量化が可能で、可搬性もあるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る方法の原理を示す説明図である。

【図2】多面鏡装置の基本構造を示す図であり、(a)は装置全体の概略的側面図、(b)、(c)は鏡面群の配置を示す概略的正面図である。

【図3】(a)は多面鏡装置を往復するレーザー光のうち往路を示す説明図、(b)は復路を示す説明図である。

【図4】本発明に係る分析法に使用する分析装置の概略的構成図である。

【図5】2波長2段階イオン化法の説明図である。

【図6】本発明に係る分解法に使用する分解装置の概略的構成図である。

【符号の説明】

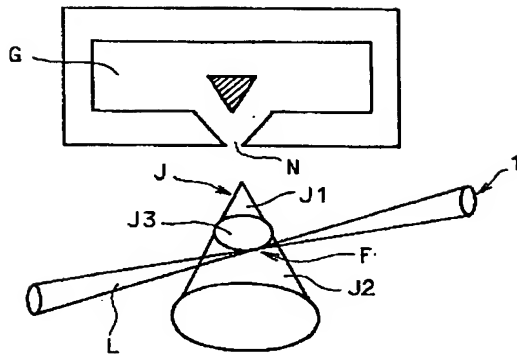
- 1 多面鏡装置
- 6 圧縮器
- 7 光スイッチ
- 8 偏光子
- 9 反射鏡
- 10 イオン捕集器
- 11 真空ポンプ

- 12 検出器
 13 モニタ
 14 レーザー発生器
 15 しぼり
 A 鏡面群
 B 鏡面群
 A1, A2, ... An 凹面鏡
 B1, B2, ... Bn 凹面鏡

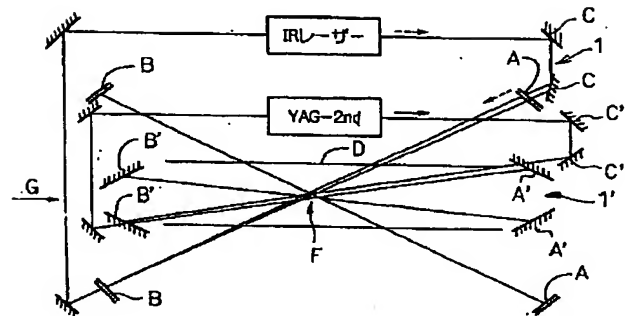
- * F 光束集合領域
 G ガス
 J ガス噴出流
 L レーザー
 N ノズル
 V 真空チェンバー
 D ダクト

*

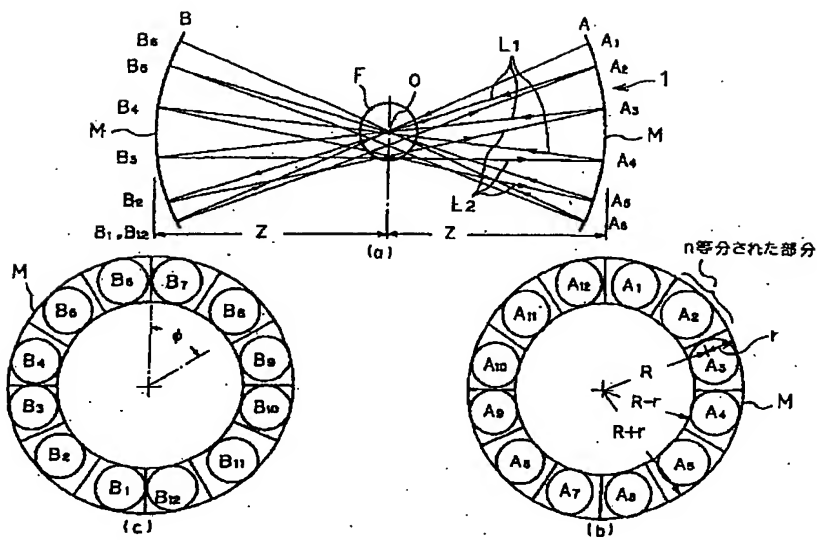
【図1】



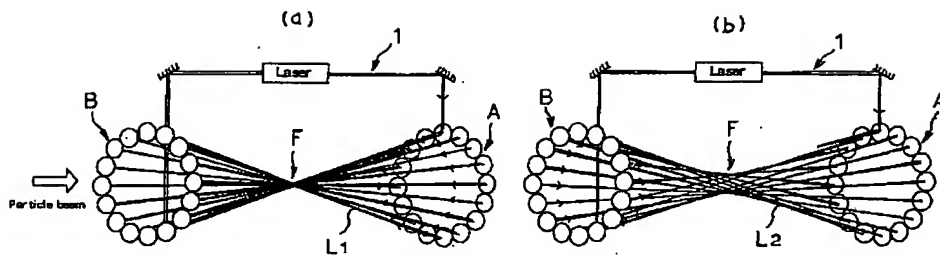
【図5】



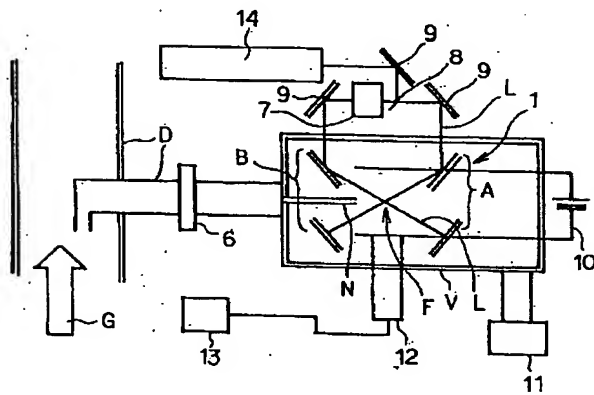
【図2】



【図3】



【図4】



【図6】

